

## Translation of JP-A-1-172382

## Specification

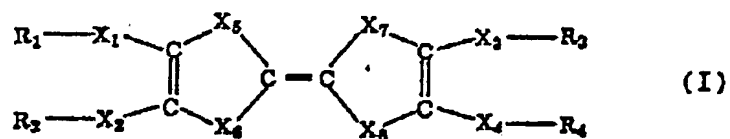
## 1. Title of the Invention

Charge-transfer complex of fulvalen derivative and  
iodine

## 2. Claims

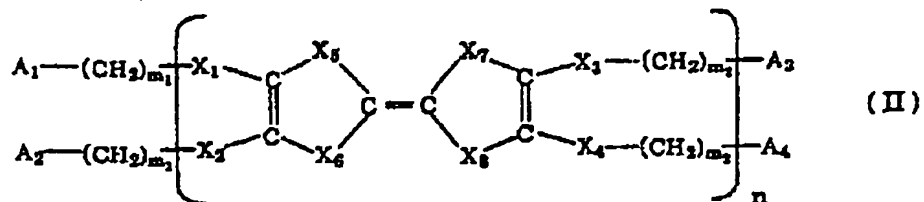
(1) A charge-transfer complex comprising:

a fulvalen derivative represented by the following  
formula (1)



(wherein  $X_1$  to  $X_8$  are independent of each other, each representing a sulfur atom, a selenium atom or a tellurium atom,  $R_1$  to  $R_4$  are independent of each other, each representing an alkyl group having a secondary or tertiary carbon atom and a carbon number of 3 to 10, an alkenyl group having a secondary or tertiary carbon atom and a carbon number of 3 to 10, or an aryl group or an aralkyl group having a carbon number of 6 to 20); and/or

a fulvalene derivative represented by the following  
formula (II)



(wherein  $X_1$  to  $X_8$  are independent of each other, each representing a sulfur atom, a selenium atom or a tellurium atom,  $A_1$  to  $A_4$  are independent of each other, each representing a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom or an iodine atom,  $m_1$  and  $m_2$  are independent of each other, each representing an integer of 3 to 10, and  $n$  represents 2 to 100),  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  and  $C_4$  being partly or wholly cross-linked; and

2 to 15 mol of iodine ( $I_2$ ) per 1 mol of the fulvalene derivative of the formula (I) or 1 mol of the constituent monomer unit of the fulvalene derivative of the formula (2).

### 3. Detailed Description of the Invention

#### Industrial Field

The present invention relates to a charge-transfer complex of a fulvalene derivative and iodine which is useful as a positive electrode active material for use in a solid electrolyte battery in which a light metal such as lithium, sodium, aluminum, or magnesium is used as a negative electrode active material.

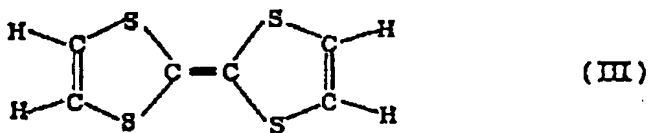
#### Prior Art

In a solid electrolyte battery, its positive electrode active material, negative electrode active material and electrolyte are all in a solid form. Thus, solid electrolyte batteries have advantages in that there is no fear of electrolyte leakage and production of thin batteries can be done easily. They are being used as the power source for

heart pacemakers and the power source for backing up the memory of computers, and their techniques and applications are growing.

In a battery that uses iodine as the positive electrode active material and uses, for example, lithium, as the negative electrode active material, lithium reacts with iodine to produce LiI on the interface between the positive electrode and the negative electrode, and the LiI acts as a solid electrolyte. However, since iodine has a low electrical conductivity, if iodine is used as the positive electrode as it is, the internal resistance of the battery will significantly increase. Under such circumstances, GUTMANN et al. disclosed mixing iodine with an electron-donor to produce a charge-transfer complex with a high electrical conductivity, and using the resultant charge-transfer complex as the positive electrode active material of a solid electrolyte battery (J. Electrochem. Soc., 114., 323 (1967) and 115, 359 (1968)). Since then, various charge-transfer complexes have been studied as positive electrode active materials.

A well known example of the above-mentioned electron donor is tetrathiafulvalene (hereinafter abbreviated as TTF) represented by the following formula (III):



It combines with iodine to form a charge-transfer complex, exhibiting a good conductivity. Japanese Laid-Open Patent Publication No. Sho 55-161370 discloses the use of such a charge-transfer complex of TTF and iodine as the positive electrode active material in order to reduce the internal resistance of the solid electrolyte battery.

#### Problem That the Invention Is to Solve

However, the TTF-iodine charge-transfer complex as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Publication No. Sho 55-161370 exhibited a good conductivity and a low iodine vapor pressure, but a solid electrolyte battery obtained by using this complex as the positive electrode active material had an insufficient discharge capacity.

This is probably because, for example, when lithium is used as the negative electrode active material, the following reactions do not proceed sufficiently:

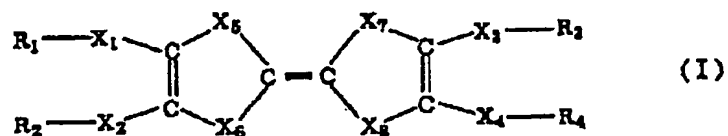
the electrochemical reaction occurring on the positive electrode side:  $\text{TTF} \cdot \text{I}_{2x} + e^- \rightarrow \text{TTF} \cdot \text{I}_{2x-1} + \text{I}^-$ ; and

the reaction in which  $\text{I}^-$  and  $\text{Li}^+$  produced on the positive electrode side and the negative electrode side, respectively, combine to form  $\text{LiI}$ :  $\text{Li}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{LiI}$ .

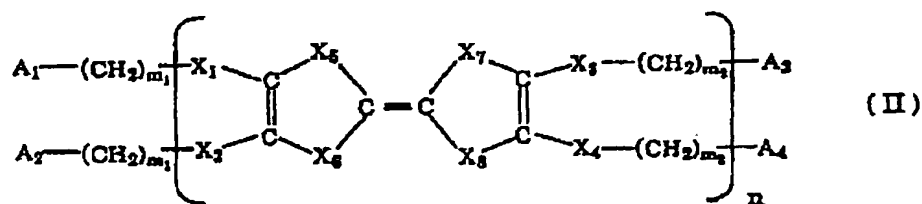
#### Means for Solving the Problem

In order to solve the above-mentioned problems, the present inventors have examined the utility of various electron donor-iodine charge-transfer complexes as positive electrode active materials. As a result, they have found that

a new fulvalene derivative represented by the following formula (1):



or a new fulvalene derivative represented by the following formula (2):



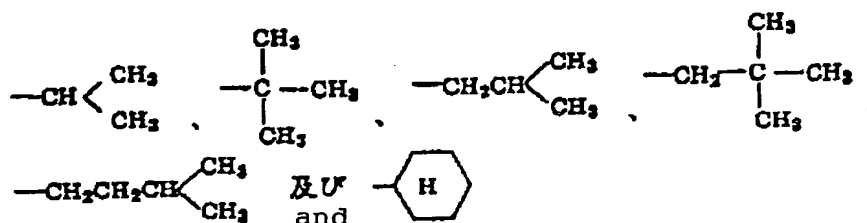
wherein C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> are partly or wholly cross-linked readily combines with iodine to form a charge-transfer complex, and that a solid electrolyte battery obtained by using this charge-transfer complex as the positive electrode active material has good storage characteristics, a large utilization rate of the positive electrode active material, and a large discharge capacity. The present invention is achieved based on such findings.

The present invention is hereinafter described in detail.

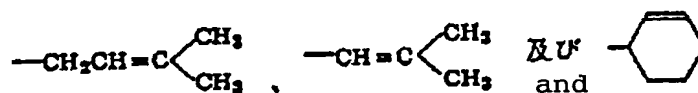
In the formula (1), X<sub>1</sub> to X<sub>8</sub> are independent of each other, each representing a sulfur atom, a selenium atom or a tellurium atom. R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> are preferably substituent groups that

are bulky, and they are independent of each other, each representing an alkyl group having a secondary or tertiary carbon atom and a carbon number of 3 to 10, preferably 3 to 6, an alkenyl group having a secondary or tertiary carbon atom and a carbon number of 3 to 10, preferably 3 to 6, or an aryl group or an aralkyl group having a carbon number of 6 to 20, preferably 6 to 15.

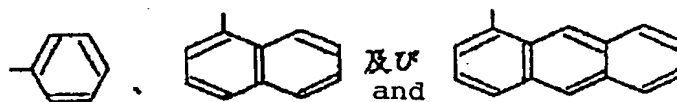
A particularly preferable alkyl group is:



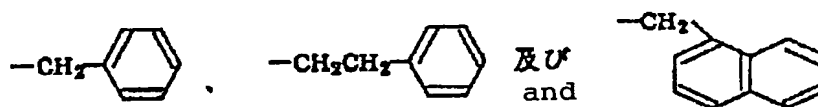
A particularly preferable alkenyl group is:



A particularly preferable aryl group is:



A particularly preferable aralkyl group is:



In the formula (II),  $X_1$  to  $X_8$  are independent of each other, each representing a sulfur atom, a selenium atom or a tellurium atom,  $A_1$  to  $A_4$  are independent of each other, each representing a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom or an iodine atom,  $m_1$  and  $m_2$  are independent of each other, each representing an integer of 3 to 10, preferably 3 to 6, and  $n$  represents a number of 2 to 100.

In the fulvalene derivative represented by the formula (II),  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  and  $C_4$  are partly or wholly cross-linked with an alkylene chain having a carbon number of about 3 to 10, and the molecular weight of this fulvalene derivative is preferably 1,000 to 50,000.

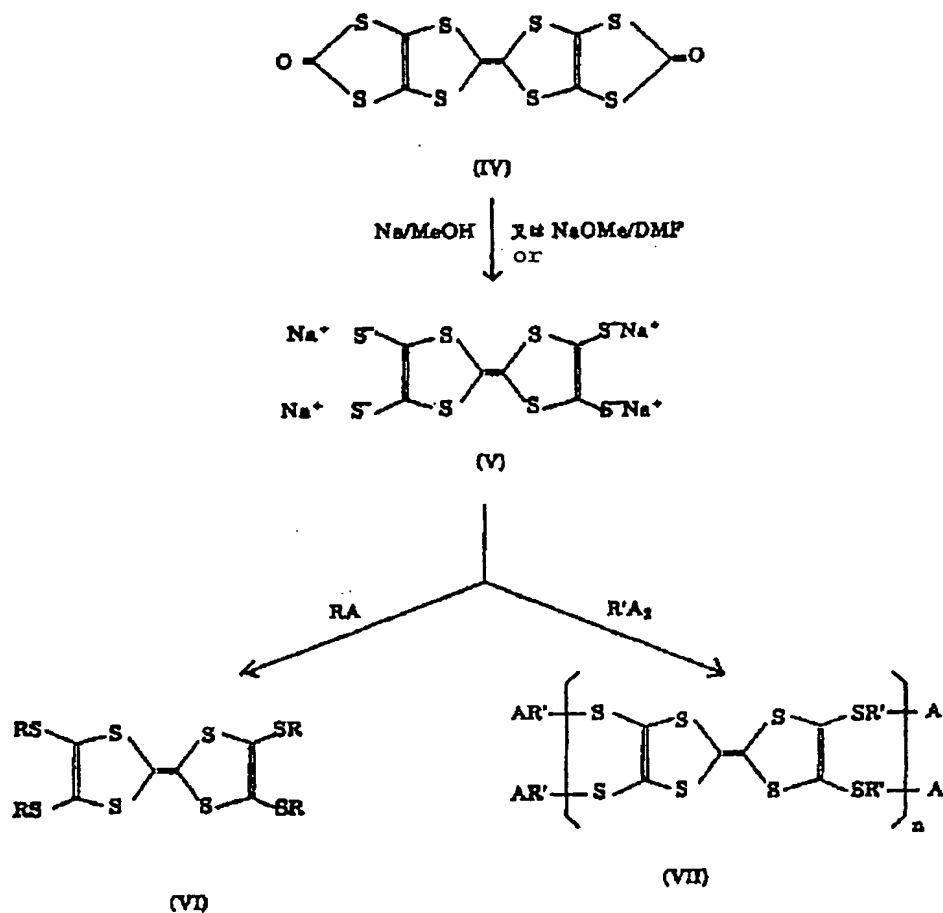
The charge-transfer complex of the fulvalene derivative of the formula (I) or the fulvalene derivative of the formula (II) and iodine according to the present invention can be obtained by the following and other methods: a method in which 2 to 15 mol, preferably 5 to 10 mol, of iodine is added to 1 mol of the fulvalene derivative of the formula (I) or 1 mol of the constituent monomer unit of the fulvalene derivative of the formula (2), and this is homogeneously mixed and then allowed to stand as it is or heated at 40 to 80 °C for 5 to 10 hours; and a method in which the fulvalene derivative of the formula (I) or (II) and iodine in the above-mentioned mixing ratio are dissolved in a solvent such as dichloromethane or tetrachloroethane, and then the solvent is evaporated.

The fulvalene derivatives represented by the formulas (I) and (II) can be synthesized, for example, by the method of G. Saito et al., Chem. Lett., 441 (1986), or G. Saito, J. Synth. Org. Chem. Jpn., 45, 502 (1987).

With respect to (I), for example, lumps of sodium are added to ice-cold methanol in the flow of argon, and then bis(carbonyldithio)tetrathiafulvalene (IV) is added thereto at room temperature and allowed to stand for 4 hours, to produce a compound (V). This compound (V) is continuously mixed with an alkyl halide with a carbon number of 3 to 10, an alkenyl halide with a carbon number of 3 to 10, an aryl halide with a carbon number of 6 to 20, and an aralkyl halide with a carbon number of 6 to 20, and the mixture is allowed to react overnight at room temperature, to produce an intended compound (VI).

With respect to (II), for example, the compound (IV) is added to ice-cold dimethyl formamide (DMF) dissolving sodium methoxide in the flow of argon at room temperature, and the mixture is then stirred for 4 hours, to produce a compound (V). Subsequently, an alkylene dihalide with a carbon number of  $m_1$  and/or  $m_2$  is added thereto, and the mixture is allowed to react overnight at room temperature, to produce a compound (VI).





The present invention is hereinafter described more specifically by way of examples. The examples, however, are not to be construed as limiting in any way the present invention.

#### Example 1

Synthesis of a charge-transfer complex of tetrathiabenzyltetrathiafulvalene (hereinafter abbreviated as TTC<sub>7</sub>(b)TTF) and iodine

1.3 g of sodium lumps were added little by little to 50 ml of ice-cold methanol in the flow of argon, and the mixture was then allowed to stand at room temperature -for 30

minutes. To this solution was added 5 g of bis(carbonyldithio)tetrathiafulvalene (hereinafter abbreviated as TTCO), followed by stirring at room temperature for 4 hours. Subsequently, 8 ml of benzyl bromide was added dropwise and allowed to stand overnight at room temperature, to produce tetrathiabenzyltetrathiafulvalene. The product was recrystallized from acetonitrile, to obtain a purified product of 2.8 g.

The product was subjected to a FD-MS (a/s) measurement, and from 692 ( $M^+$ ) or  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ), a result of  $\delta = 3.79$  (s, 8H), 7.19 to 7.25 (m, 20H) was obtained.

The resultant  $\text{TTC}_7(\text{b})\text{TTF}$  and 4.8 mol of iodine ( $\text{I}_2$ ) relative to 1 mol of  $\text{TTC}_7(\text{b})\text{TTF}$  were fully ground in a mortar and heated at  $60^\circ\text{C}$  for about 9 hours, to produce a charge-transfer complex ( $\text{TTC}_7(\text{b})\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$ ) of  $\text{TTC}_7(\text{b})\text{TTF}$  and iodine.

## Example 2

Synthesis of a charge-transfer complex of tetrathiaisopentyltetrathiafulvalene (hereinafter abbreviated as  $\text{TTC}_5(\text{i})\text{TTF}$ ) and iodine

2.5 g of tetrathiaisopentyltetrathiafulvalene was produced in the same manner as in Example 1, except for the use of 7 ml of isopentyl bromide in place of the 8 ml of benzyl bromide.

Using the resultant  $\text{TTC}_5(\text{i})\text{TTF}$  and 4.8 mol of iodine relative to 1 mol of  $\text{TTC}_5(\text{i})\text{TTF}$ , a charge-transfer complex

( $\text{TTC}_5(\text{i})\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$ ) of  $\text{TTC}_5(\text{i})\text{TTF}$  and iodine was produced in the same manner as in Example 1.

### Example 3

Synthesis of a charge-transfer complex of polytetrathiapentyltetrathiafulvalene (hereinafter abbreviated as  $\text{PTTC}_5\text{TTF}$ ) and iodine

1.94 g of sodium methoxide was dissolved in 40 ml of ice-cold dimethyl formamide, and 5 g of  $\text{TTCO}$  was added thereto. After this was stirred at room temperature for 4 hours, 5.98 g of dibromopentane was added dropwise and allowed to stand overnight at room temperature, to produce polytetrathiapentyltetrathiafulvalene. The resultant product was fully washed with methanol, to obtain 6.4 g of a purified product of blackish brown.

The product was analyzed by IR, and a peak attributable to the C-H stretching of the pentyl group was confirmed at  $2920\text{ cm}^{-1}$ , and the disappearance of the peak attributable to the carbonyl group of  $\text{TTCO}$  of the raw material was also confirmed.

The result of the elemental analysis was C:H:S:Br = 34.79:2.59:52.10:10.52.

Using the resultant  $\text{PTTC}_5\text{TTF}$  and 4.8 mol of iodine relative to 1 mol of the constituent monomer unit of  $\text{PTTC}_5\text{TTF}$ , a charge-transfer complex ( $\text{PTTC}_5\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$ ) of  $\text{PTTC}_5\text{TTF}$  and iodine was produced in the same manner as in Example 1.

### Test example

Each of the charge-transfer complexes obtained in Examples 1 to 3 was molded under pressure ( $400 \text{ kg/cm}^2$ ) into a 1-cm-diameter disk pellet. Further, for comparison, a charge-transfer complex of tetrathiafulvalene and iodine was molded under pressure into a 1-cm-diameter disk pellet. Using the respective disk pellets as the positive electrode active materials, solid electrolyte batteries as shown in FIG. 1 were produced in a dry box with an argon gas atmosphere. In order to check the discharge characteristics of the respective solid electrolyte batteries, changes over time in the discharge voltage at a resistance of  $100 \text{ k}\Omega$  were measured. FIG. 2 shows the results. Also, Table 1 shows the open circuit voltages and initial internal resistances of the respective solid electrolyte batteries.

Positive electrode active material	Open-circuit voltage (V)	Initial internal resistance ( $\text{k}\Omega$ )
$\text{TTC}_5(\text{b})\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.76	10
$\text{TTC}_5(\text{i})\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.88	7
$\text{PTTC}_5\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.83	2
$\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.78	15

### Effects of the Invention

The charge-transfer complex of a fulvalene derivative and iodine according to the present invention can increase the discharge capacity of a solid electrolyte battery,

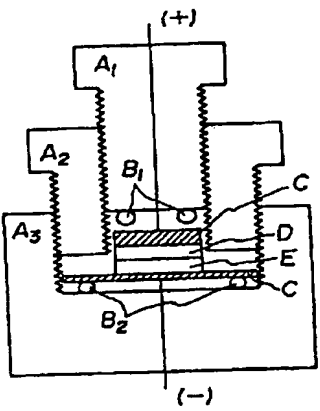
thus being useful as a positive electrode active material for the solid electrolyte battery.

#### 4. Brief Description of the Drawings

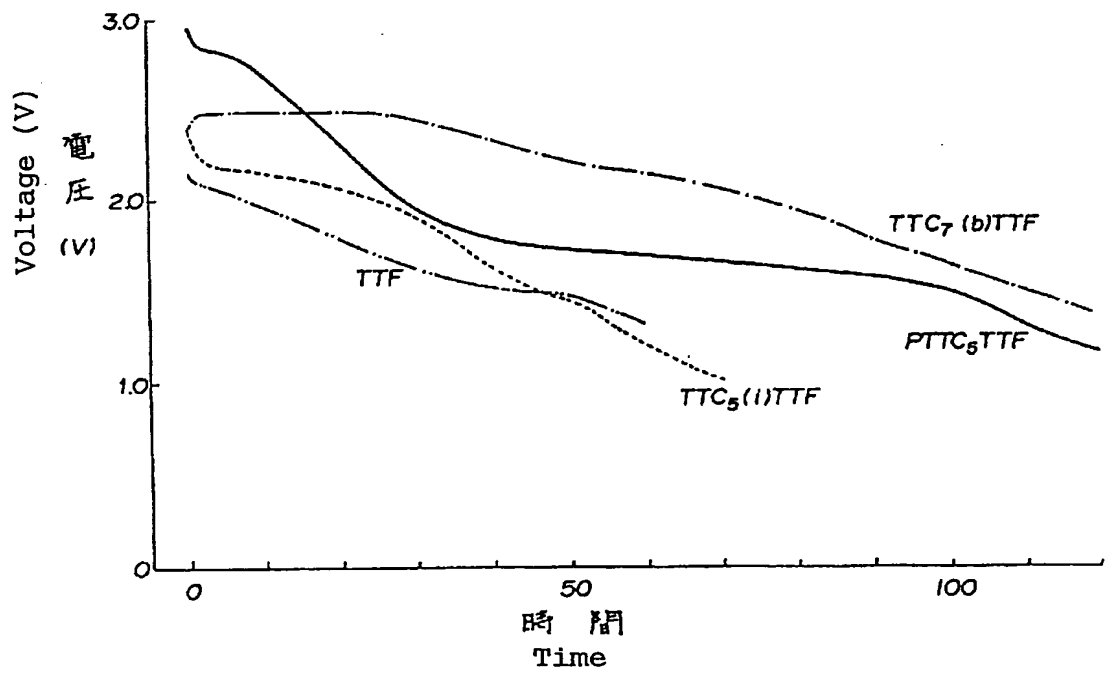
FIG. 1 illustrates a solid electrolyte battery that is used for evaluating the utility of a charge-transfer complex of a fulvalene derivative and iodine according to the present invention as a positive electrode active material. In the figure,  $A_1$  to  $A_3$  represent Teflon containers,  $B_1$  and  $B_2$  represent packings, C represents a stainless plate (current collector), D represents a positive electrode pellet, and E represents a negative electrode lithium plate.

FIG. 2 is a graph showing changes over time in the discharge voltages of a solid electrolyte battery that uses a charge-transfer complex of a fulvalene derivative and iodine according to the present invention as a positive electrode active material and a solid electrolyte battery that uses a charge-transfer complex of tetrathiafulvalene and iodine as a positive electrode active material.

第 1 図 FIG. 1



第 2 図 FIG. 2



## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-172382

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 D 339/06  
343/00  
345/00  
421/04  
H 01 M 4/02  
4/60

識別記号

庁内整理番号

7822-4C  
7822-4C  
7822-4C  
6761-4C  
C-8424-5H  
7239-5H

⑭ 公開 平成1年(1989)7月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 フルバレン誘導体とヨウ素の電荷移動錯体

⑯ 特 願 昭62-328898

⑰ 出 願 昭62(1987)12月25日

⑱ 発 明 者 高 橋 三 雄 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央  
研究所内  
⑲ 発 明 者 川 崎 由 明 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央  
研究所内  
⑳ 発 明 者 木 村 康 弘 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央  
研究所内  
㉑ 出 願 人 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目5番8号  
㉒ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外3名

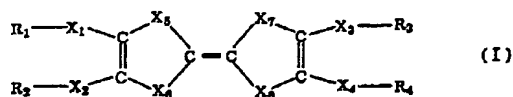
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

フルバレン誘導体とヨウ素の電荷移動錯体

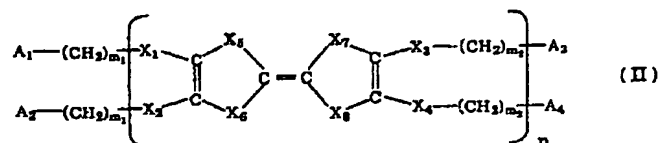
## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記式(I)



(式中、 $X_1 \sim X_8$  は、それぞれ独立して硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表わし、 $R_1 \sim R_4$  は、それぞれ独立して2級もしくは3級の炭素原子を有する炭素数3~10個のアルキル基、2級もしくは3級の炭素原子を有する炭素数3~10個のアルケニル基、又は、炭素数6~20個のアリール基もしくはアラルキル基を表わす。)

で表わされるフルバレン誘導体、及び/又は下記式(II)



(式中、 $X_1 \sim X_8$  はそれぞれ独立して硫黄原子、セレン原子又は、テルル原子を表わし、 $A_1 \sim A_4$  はそれぞれ独立して水素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わし、 $m_1$  及び  $m_2$  はそれぞれ独立して3~10の整数、 $n$  は2~100を表わす。)で表わされ、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$ の一部又は全部が架橋されたフルバレン誘導体と、該式(I)のフルバレン誘導体1モル当り、もしくは、該式(II)のフルバレン誘導体の構成モノマー単位1モル当り2~15モルのヨウ素( $I_2$ )から成る電荷移動錯体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、リチウム、ナトリウム、アルミニウム

ム、マグネシウム等の軽金属を負極活物質に用いた固体電解質電池の正極活物質として有用な、フルバレン誘導体とヨウ素の電荷移動錯体に関する。

#### 従来の技術

固体電解質電池は、正極活物質、負極活物質及び電解質のすべてが固体であるために、液漏れの原因がなく、又、薄型電池に容易に作成することができるなどの利点を有し、心臓のペースメーカー用電源や、コンピュータのメモリーバックアップ用電源として利用され、またその利用技術、用途も広がりとつある。

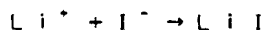
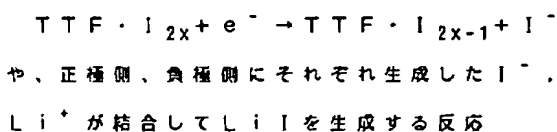
正極活物質としてヨウ素、負極活物質として、例えば、リチウムを用いた電池では、リチウムとヨウ素の反応によって正極と負極の界面に生成した  $\text{LiI}$  が固体電解質の役割を果たす。しかし、ヨウ素は電気伝導率が低く、ヨウ素をそのまま正極として用いた場合には、電池の内部抵抗が著し

ことが特開昭 55-161370に開示されている。

#### 発明が解決しようとする問題点

しかし、前記特開昭 55-161370に開示されている TTF-ヨウ素電荷移動錯体は、良電導性及び低ヨウ素蒸気圧を示すものの、この錯体を正極活物質として用いて得られた固定電解質電池は、放電容量がなお不十分であった。

その原因としては、例えば、リチウムを負極活物質として用いた場合、正極側で起こる電気化学反応



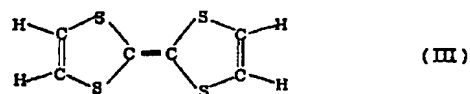
が十分に進行しない事が考えられる。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者等は、前述の如き問題点を解決するこ

と大きく変わってしまう。そこでヨウ素を電子供与体と混合して電気伝導率の高い電荷移動錯体を生成させ、この電荷移動錯体を固体電解質電池の正極活物質として用いることが GUTMANN 等 (J. Electrochem. Soc., 114, 323(1967) 及び 115, 359(1968)) により発表されて以来、各種の正極活物質としての電荷移動錯体が研究されている。

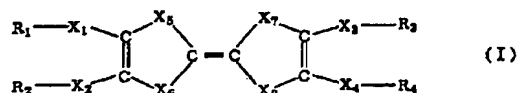
上述した電子供与体としては、下記式 (III)



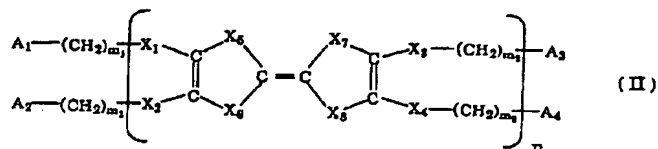
で表わされるテトラチアフルバレン (以下、TTF と略す) が良く知られており、ヨウ素と電荷移動錯体を形成し、良電導性を示す。固体電解質電池の内部抵抗を減少させるために、この TTF とヨウ素の電荷移動錯体を正極活物質として用いる

とを目的として種々の電子供与体-ヨウ素電荷移動錯体の正極活物質としての有用性について検討した結果、

下記式 (I)



で表わされる新規なフルバレン誘導体、又は、下記式 (II)



で表わされる  $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_4$  の一部又は全部が架橋された新規なフルバレン誘導体はヨウ素と電荷移動錯体を容易に形成し、該電荷移動錯体を正極活物質として得られた固体電解質電池は保存性が良く、正極活物質の利用率が大きく、又、



放電容量も大きいことを見出し、本発明をなすに至った。

以下、本発明を詳細に説明する。

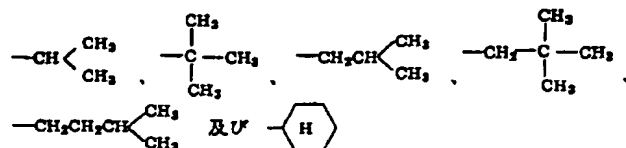
前記の式(I)中、 $X_1 \sim X_8$  はそれぞれ独立して硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表わす。 $R_1 \sim R_4$  としては空間的に高い置換基が好ましく、それぞれ独立して2級もしくは3級の炭素原子を有する炭素数 3~10個、好ましくは 3~6 個のアルキル基、2級もしくは3級の炭素原子を有する炭素数 3~10個、好ましくは 3~6 個のアルケニル基、又は、炭素数 6~20個、好ましくは 6~15個のアリール基もしくはアラルキル基を表わす。

上述したアルキル基のうち、特に好ましいものとして、

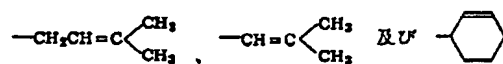
および  $m_2$  は、それぞれ独立して 3~10、好ましくは 3~6 の整数を  $n$  は 2~100 の数を表わす。

式(II)で表わされるフルバレン誘導体は  $C_1 \sim C_4$  の一部又は全部が、炭素数約 3~10のアルキレン鎖で架橋されており、その分子量は約 1,000~5 万であることが好ましい。

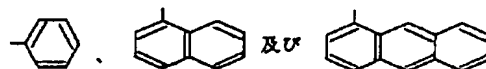
本発明の前記式(I)のフルバレン誘導体又は、式(II)のフルバレン誘導体とヨウ素との電荷移動錯体は、該式(I)のフルバレン誘導体 1モル、又は、該式(II)のフルバレン誘導体の構成モノマー単位 1モルに対して、ヨウ素を 2~15モル、好ましくは 5~10モル加えて均一に混合した後、そのままあるいは 40~80℃で 5~10時間加熱する方法、又はジクロロメタン、テトラクロロエタンなどの溶媒に式(I)又は(II)のフルバレン誘導体とヨウ素を上述した混合割合で溶解し、その後、溶媒を蒸発させる方法などにより得ることが



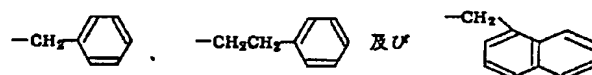
上記アルケニル基としては、



上記アリール基としては、



上記アラルキル基としては、



が例示される。

前記式(II)中、 $X_1 \sim X_8$  は、それぞれ独立して硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表わし、 $A_1 \sim A_4$  はそれぞれ独立して水素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わし、 $m_1$

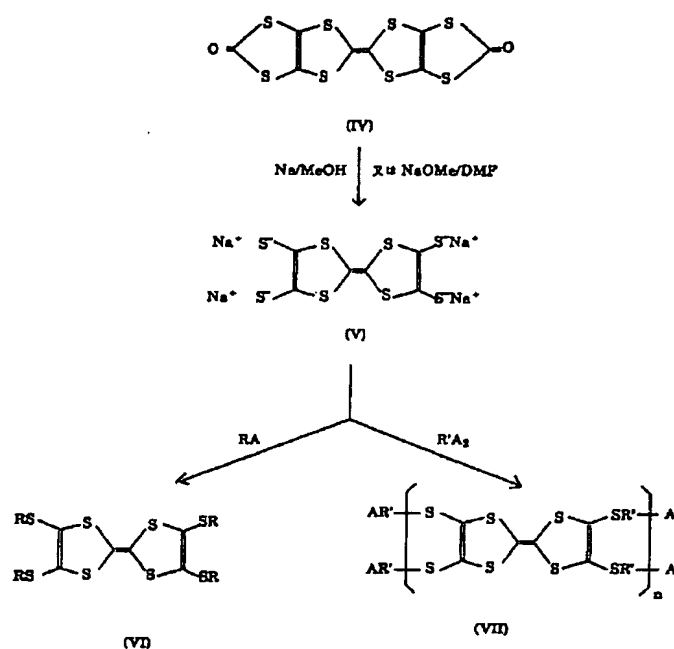
できる。

前記式(I)及び(II)で表されるフルバレン誘導体は、例えば、G. Saito et. al., Chem. Lett., 441(1986)又は、G. Saito, J. Synth. Org. Chem. Jpn., 45, 502(1987)の方法によって合成する事ができる。

(I)については、例えば、水冷メタノール中にアルゴン気流下ナトリウム塊を加えた後、室温でビス(カルボニルジチオ)テトラチアフルバレン(IV)を加え、そのまま4時間放置し、化合物(V)にする。連続して、この化合物(V)に炭素数 3乃至10のハロゲン化アルキル、炭素数 3乃至10のハロゲン化アルケニル、炭素数 6乃至20のハロゲン化アリール及び炭素数 6乃至20のハロゲン化アラルキルを加え、室温で一晩反応させ目的とする化合物(VI)を得る。

(II)については、例えば、ナトリウムメトキ

シドを溶解した氷冷ジメチルホルムアミド (DMF) にアルゴン気流下室温で化合物 (IV) を加え、そのまま 4 時間攪拌し、化合物 (V) にする。続いて、炭素数  $m_1$  及び/又は  $m_2$  のジハロゲン化アルキレンを加え、室温で一晩反応して化合物 (VI) を得る。



以下実施例でさらに詳しく説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

**実施例 1** テトラチアベンジルテトラチアフルバレン (以下  $\text{TTC}_7$  (b)  $\text{TTF}$  と略記する) とヨウ素の電荷移動錯体の合成  
氷冷メタノール 50 ㎖ 中に、アルゴン気流下 1.3 g のナトリウム塊を少量ずつ加えた後、室温に戻し 30 分間放置した。この溶液にビス (カルボニルジチオ) テトラチアフルバレン (以下  $\text{TTCO}$  と略記する) 5 g を加え、室温にて 4 時間攪拌した。次いで、臭化ベンジル 8 ㎖ を滴下し室温で一晩放置し、テトラチアベンジルテトラチアフルバレンを得た。生成物をアセトニトリルから再結晶し、2.8 g の精製品を得た。

生成物については、FD-MS (g/s) 測定により、692 ( $\text{M}^+$ )、また、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) より、 $\delta = 3.79$  (s, 8H), 7.19

~7.25 (m, 20H) の結果を得た。

得られた  $\text{TTC}_7$  (b)  $\text{TTF}$  と  $\text{TTC}_7$  (b)  $\text{TTF}$  1 モルに対して 4.8 モルのヨウ素 ( $\text{I}_2$ ) を乳鉢中でよくすり混ぜ 60℃ にて約 9 時間加熱して  $\text{TTC}_7$  (b)  $\text{TTF}$  とヨウ素との電荷移動錯体 ( $\text{TTC}_7$  (b)  $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$ ) を得た。

**実施例 2** テトラチアイソベンチルテトラチアフルバレン (以下  $\text{TTC}_5$  (i)  $\text{TTF}$  と略記する) とヨウ素の電荷移動錯体の合成

臭化ベンジル 8 ㎖ の代わりに、臭化イソベンチル 7 ㎖ を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてテトラチアイソベンチルテトラチアフルバレン 2.5 g を得た。

得られた  $\text{TTC}_5$  (i)  $\text{TTF}$  と  $\text{TTC}_5$  (i)  $\text{TTF}$  1 モルに対して 4.8 モルのヨウ素を用い、実施例 1 と同様にして  $\text{TTC}_5$  (i)  $\text{TTF}$  とヨウ素

との電荷移動錯体 ( $\text{TTC}_5$  (I)  $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$ ) を得た。

実施例3 ポリテトラチアベンチルテトラチアフルバレン (以下  $\text{PTTC}_5$   $\text{TTF}$  と略記する) とヨウ素の電荷移動錯体の合成

氷冷したジメチルホルムアミド40mlにナトリウムメトキシド1.94gを溶解し、 $\text{TTCO}$  5gを加えた。室温で4時間攪拌した後、ジブロモペンタン5.98gを滴下し、室温で一晩放置し、ポリテトラチアベンチルテトラチアフルバレンを得た。得られた生成物をメタノールでよく洗浄した後、黒色の精製品8.4gを得た。

生成物をIRにより分析したところ、 $2920\text{cm}^{-1}$  にベンチル基のC-H伸縮によるピークを確認し、また、原料の $\text{TTCO}$ のカルボニル基によるピークの消失を確認した。

100kΩの抵抗を負荷した時の放電電圧の時間変化を測定した。結果を第2図に示した。又、第1表に各固体電解質電池の開路電圧及び初期内部抵抗を示した。

正極活物質	開路電圧 (V)	初期内部抵抗 (kΩ)
$\text{TTC}_5$ (b) $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.76	10
$\text{TTC}_5$ (I) $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.88	7
$\text{PTTC}_5$ $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.83	2
$\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$	2.78	15

発明の効果

本発明のフルバレン誘導体とヨウ素の電荷移動錯体は、固体電解質電池の放電容量を増大させることができ、固体電解質電池の正極活物質として有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のフルバレン誘導体とヨウ素

元素分析の結果は、C : H : S : Br = 34.79 : 2.59 : 52.10 : 10.52 であった。

得られた  $\text{PTTC}_5$   $\text{TTF}$  と  $\text{PTTC}_5$   $\text{TTF}$  の構成モノマー単位1モルに対して4.8モルのヨウ素を用い、実施例1と同様にして  $\text{PTTC}_5$   $\text{TTF}$  とヨウ素との電荷移動錯体 ( $\text{PTTC}_5$   $\text{TTF} \cdot \text{I}_{9.6}$ ) を得た。

#### 試験例

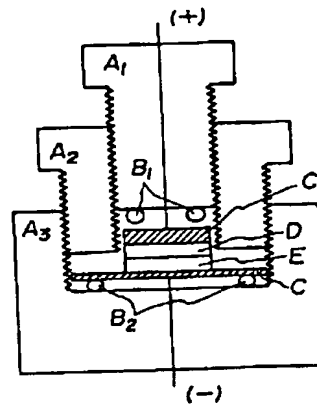
実施例1～3で得られた各電荷移動錯体を加圧 ( $400\text{kg}/\text{cm}^2$ ) 成型して直径1cmのディスク状ペレットをそれぞれ作成した。更に、比較のためにテトラチアフルバレンとヨウ素の電荷移動錯体を加圧成型して直径1cmのディスク状ペレットを作成した。各ディスク状ペレットを正極活物質に用いて、アルゴンガス雰囲気ドライボックス内で第1図に示した固体電解質電池をそれぞれ作成した。各固体電解質電池の放電特性をみるために、

の電荷移動錯体の正極活物質としての有用性を評価するために用いた固体電解質電池を示す。図中、 $A_1$  乃至  $A_3$  はテフロン製の容器、 $B_1$  および  $B_2$  はパッキンを、Cはステンレス板 (集電体)、Dは正極ペレットおよびEは負極のリチウム板を示す。

第2図は、本発明のフルバレン誘導体とヨウ素の電荷移動錯体を正極活物質として用いて得た固体電解質電池およびテトラチアフルバレンとヨウ素の電荷移動錯体を正極活物質として用いて得た固体電解質電池の放電電圧の時間変化を示す図である。

代理人 (2名) 味・果株式会社  
代理人 弁護士 川口 義雄  
代理人 弁護士 中村 至  
代理人 弁護士 船山 武夫  
代理人 弁護士 船山 正夫

第 1 図



第 2 図

